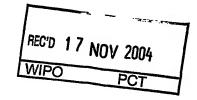
PCT/EP200 4 / U 1 55/9702

### BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND 15 10

PRIORITY DOCUMENT

COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)





## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

103 49 096.5

Anmeldetag:

17. Oktober 2003

Anmelder/Inhaber:

BASF Aktiengesellschaft, 67063 Ludwigshafen/DE

Bezeichnung:

Neue kupferhaltige Formulierungen

IPC:

A 01 N, A 01 P

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 22. Juli 2004 Deutsches Patent- und Markenamt Der Präsident

rer ⊬rasidem ∕رIm Auftrag

Leteng

٠.,

Neue kupferhaltige Formulierungen

Die vorliegende Erfindung beschreibt fungizide agrochemische Zusammensetzungen enthaltend

5

- a) Polylysin; oder
- b) mindestens ein Polylysinderivat; oder

10

- c) eine Kombination aus a) und b); und
- d) mindestens ein Kupfersalz sowie

5

die Verwendung von Polylysin, Polylysinderivaten oder einer Kombination aus Polylysin und Polylysinderivaten in kupferhaltigen fungiziden Formulierungen.

Kupfersalze werden bereits seit langem in der Landwirtschaft zur Bekämpfung phytopathogener Pilze an Kulturpflanzen eingesetzt. Um die Wirksamkeit der Kupferbehandlung von Kulturen über einen längeren Zeitraum zu garantieren, werden hierfür meist in Wasser schwer oder unlösliche anorganische Kupfersalze verwendet wie Kupferoxychlorid.

Zur Wirkungsverbesserung und Verringerung der Aufwandmenge werden dem Kupfersalz häufig weitere Zusatzstoffe wie Komplexbildner zugesetzt.

25

20

30

Die EP 039788 A beschreibt Kupferaminsalze organischer Mono-, Di- oder Polycarbonsäuren, wobei als Polycarbonsäuren wasserlösliche, saure Copolymere basierend auf Acrylsäure oder Methacrylsäure und Acrylsäure- oder Methacrylsäureester verwendet werden können. In der EP 237 946 A werden Kupferaminsalze organischer wasserlöslicher, saurer Copolymere basierend auf Acrylsäure oder Methacrylsäure und Acrylsäure- oder Methacrylsäureester offenbart.

Des weiteren ist die Verwendung von Kupfersalzen auf der Basis niedermolekularer organischer Carbonsäuren in öligen Formulierungen (vgl. Technisches Bulletin der Firma Complex Quimica S.A. über Complex-200) bekannt.

In der WO 02/083599 werden fungizid wirkende Dünger, welche eine Kombination aus Alkali- und Erdalkalimetallhydroxiden, hydrolysierten Peptiden und Kupfersalzen wie z.B. Kupferhydroxid enthalten, offenbart.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass die Verwendung von Polylysin und/oder Polylysinderivaten in kupferhaltigen fungiziden Formulierungen die fungizide Wirkung verbessert bzw. eine gleichbleibende fungizide Wirkung bei verringerter Kupfer- bzw. Kupfersalzmenge bewirkt.

5

Daher werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung fungizide agrochemische Zusammensetzungen enthaltend

a) mindestens ein Polylysin oder

10

- b) mindestens ein Polylysinderivat; oder
- c) eine Kombination aus a) und b) und

5

d) mindestens ein Kupfersalz

beansprucht.

In diesem Rahmen wird weiterhin die Verwendung von Polylysin, Polylysinderivaten oder einer Kombination aus Polylysin und Polylysinderivaten in kupferhaltigen fungiziden Formulierungen zur Verbesserung der Wirksamkeit beansprucht.

Der für die Komponente a) gewählte Begriff Polylysin bezeichnet vernetzte und unvernetzte Polymere bzw. Oligomere des Lysins mit einer Molmasse von 300 bis 2.000.000. Bevorzugt eingesetzt wird Polylysin mit Molmassen von 500 bis 100.000. Besonders bevorzugt ist Polylysin mit Molmassen von 1000 bis 50.000. Die Aminogruppen der Lysin-Einheiten können über die α- und/oder ε-Position verknüpft sein. Die Polymerketten können, insbesondere bei höhermolekularem Polylysin, durch Lysin vernetzt sein, indem beide Aminogruppen einer Lysin-Einheit zur Reaktion kommen,wobei die zweite Aminogruppe mit einer weiteren Polylysinkette kondensiert ist. Vernetzungen dieser Art können in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen während der Herstellung des Polylysins stattfinden.

30

25

Die Herstellung von Polylysin ist bekannt und kann z.B. nach dem in JP 97-33122 oder EP-A 256423 beschriebenen Prozedere erfolgen. Während die Verknüpfung der Lysin-Einheiten-biokatalysiert selektiv über die ε-Aminogruppen erreicht werden kann, kann die Kondensation auch auf thermischem Wege erfolgen, z.B. bei Temperaturen > 100°C über die α- und ε-Aminogruppen, wobei die ε-Aminogruppen bevorzugt reagieren.

**-**-.

5

10

20

25

30

3

Der für die Komponente b) gewählte Begriff Polylysinderivat bezeichnet vernetzte und unvernetzte Copolymere bzw. Cooligomere des Lysins mit weiteren Monomeren, die zur Umsetzung mit Lysin befähigt sind. Zu den Monomeren zählen Amine und Diamine, Carbonsäuren, Dicarbonsäuren, Alkyldiketene, Lactone, Lactame und Aminosäuren (US 06111057 A1 und US 06034204 A1 ), sowie Derivate der Carbon- und Dicarbonsäuren in Form ihrer Säure-Ester, -Amide, -Chloride und -Anhydride, wobei auch mehrere der aufgezählten Monomere als Mischungen mit Lysin kondensiert werden können. Weiterhin als Monomere geeignet sind Isocyanate und Diisocyanate. Eingesetzt werden Polylysinderivate mit einer Molmasse von 300 bis 2.000.000. Bevorzugt eingesetzt werden Polylysinderivate mit einer Molmasse von 500 bis 100.000. Besonders bevorzugt eingesetzt werden Polylysinderivate mit einer Molmasse von 1000 bis 50.000. Bei den Polylysinderivaten b) können die enthaltenen Lysineinheiten über die Aminogruppen in  $\alpha$ - und/oder  $\epsilon$ -Position verknüpft sein. Die Polymerketten können, insbesondere bei höhermolekularen Polylysenderivaten, durch Lysin und/oder durch die zusätzlich enthaltenen Monomere vernetzt sein, indem bei einer Vernetzung über eine Lysineinheit beide Aminogruppen des Lysins (analog wie bei Polylysin a)) zur Reaktion kommen, und/oder bei einer Vernetzung über eine zusätzlich enthaltene Monomereinheit die zweite funktionelle Gruppe des Monomers mit einer weiteren Kette eines Polylysinderivats reagiert. Vernetzungen dieser Art können in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen während der Herstellung des Polylysinderivats stattfinden.

Die Polylysine a) und Polylysinderivate b) können außerdem alkoxyliert (WO 0071601) und vernetzt (WO 0071600) sein. Im Gegensatz zu einer möglichen Vernetzung während der Polymerisation mit z.B. Lysin, findet diese Vernetzung gezielt und im Anschluss der Polymerisation statt. Als Vernetzer eignen sich die in WO 0071600 genannten Verbindungen, wie z.B. Bisglycidylether von Polyethylenglykol. Durch die Wahl des Vernetzertyps und des Vernetzungsgrades können viskose Lösungen bis unlösliche Gele hergestellt werden. Die Wahl des Vernetzers kann auch die Filmeigenschaften (z.B. Dehnung, Reißfestigkeit, E-Modul, Klebrigkeit, Löslichkeit) der erfindungsgemäßen, Kupfersalze enthaltenden Zusammensetzungen beeinflussen. Dies ist besonders vorteilhaft, weil somit die Freisetzung der Kupferionen sowie die Haftung der Mischungen bzw. Komplexe bzw. deren Filme auf Oberflächen gesteuert werden kann.

Unter dem Begriff Kupfersalze d) sind die Kupfersalze anorganischer und organischer 35 Säuren zu verstehen, z.B. Kupferoxichlorid, Kupferoctanoat, Kupferammoniumcarbonat, Kupferarsenat, Kupferoxysulfat, Kupferformiat, Kupferpropionat, Kupferoxyacetat, Kupfercitrat, Kupferchlorid, Kupferdiammonium chlorid, Kupfernitrat, Kupfercarbonat, Kupfercarbonat, basisch, Kupferpyrophosphat, Kupferphosphat, EDTA-40

Dinatriumkupfersalz, EDTA-Diammoniumkupfersalz, Kupferoxalat, Kupfertartrat,

Kupfergluconat, Kupferglycinat, Kupferglutamat, Kupferaspartat, Kupferglutonat, Kupferadipat, Kupferpalmitat, Kupferstearat, Kupfercaprylat, Kupferdecanoat, Kupferundecylenat, Kupferneodecanoat, Kupferlinoleat, Kupferoleat, Kupferborat, Kupfermethansulfonat, Kupfersulfamat, Kupferactetat, Kupferhydroxid, Kupferoxid, Kupferoxychloridsulfat, Kupfersulfat, Kupfersulfat basisch, Oxine-Kupfer, Kupfer-bis-(3-(phenylsalicylat), 5 Kupfer-dihydrazinium-disulfat, Dikupferchlorid-trihydroxid und Trikupfer-dichloriddimethyldithiocarbamat. Des weiteren kommen als Kupferverbindungen Mischsalze mit Ammonium, Alkali- und Erdalkalimetallen in Frage. Beispiele hierfür sind Ammoniumkupfer(II)sulfat, Kupfer(II)magnesiumsulfat, Kupfernathenat, Kupfer-8-chinolate und Kupfer(II)kaliumsulfat, vorzgusweise Kupferoxichlorid, Kupferoctanoat, Kupferammoni-10 umcarbonat, Kupferarsenat, Kupfer(II)-acetatarsenit, Kupferoxysulfat, Kupferformiat, Kupferpropionat, Kupferoxyacetat, Kupfercitrat, Kupfercarbonat, Kupferchlorid, Kupferdiammonium chlorid, Kupfernitrat, Kupfercarbonat, Kupfercarbonat, basisch, Kupferpyrophosphat, Kupferphosphat, EDTA-Dinatriumkupfersalz, EDTA-Diammoniumkupfersalz und Kupferactetat, Kupferhydroxid, Kupferoxid, Kupferoxychlorid-sulfat, Kupfersulfat, Kupfersulfat basisch, Oxine-Kupfer, Kupfer-bis-(3-(phenylsalicylat), Kupfer-dihydrazinium-disulfat, Dikupferchlorid-trihydroxid, Kupfernathenat, Kupfer-8-chinolate und Trikupfer-dichlorid-dimethyldithiocarbamat, besonders bevorzugt Kupferactetat, Kupfercarbonat, Kupferoxichlorid, Kupferhydroxid, Kupferoxid, Kupferoxychlorid-sulfat, Kupfersulfat, Kupfersulfat basisch, Oxine-Kupfer, Kup-20 fer-bis-(3-(phenylsalicylat), Kupfer-dihydrazinium-disulfat, Dikupferchlorid-trihydroxid, Kupferoctanoat, Kupferammoniumcarbonat, Kupferarsenat, Kupferoxysulfat, Kupfernathenat, Kupfer-8-chinolate und Trikupfer-dichlorid-dimethyldithiocarbamat.

Für feste, d.h. z.B. pulverförmige oder granulierte, Formulierungen werden vorzugsweise in Wasser weitgehend unlösliche Kupfersalze wie Kupferoxychlorid oder Kupferhydroxid verwendet. Für flüssige oder disperse Formulierungen werden vorzugsweise lösliche Kupfersalze wie z.B. Kupfersulfat verwendet.

Das Gewichtsverhältnis von Kupfer zu Polylysin und/oder Polylysinderivat beträgt 1:20 bis 20:1 Gewichtsteile, bevorzugt 1:10 bis 7:1, vorzugsweise 10:1, besonders bevorzugt 1:5 bis 3:1 Gewichtsteile, besonders bevorzugt 1:3 bis 1:1 Gewichtsteile.

Beispiele für Formulierungstypen sind hier emulgierbare Konzentrate (EC, EW), Suspensionen (SC), lösliche Konzentrate (SL), dispergierbaren Konzentrate (DC), Pasten, Pastillen, benetzbare Pulver, Stäube (DP) oder Granulate (GR, FG, GG, MG), die entweder in Wasser löslich (soluble) oder dispergierbar (wettable) sein können, zu nennen. Die Herstellung dieser Formulierung sowie die dafür benötigte Technologie ist dem Fachmann bekannt (s. z.B. US 3,060,084, EP-A 707445 (für flüssige Konzentrate), Browning, "Agglomeration", Chemical Engineering, Dec. 4, 1967, 147-48, Perry's

Chemical Engineer's Handbook, 4th Ed., McGraw-Hill, New York, 1963, S. 8-57 und ff. WO 91/13546, US 4,172,714, US 4,144,050, US 3,920,442, US 5,180,587, US 5,232,701, US 5,208,030, GB 2,095,558, US 3,299,566, Klingman, Weed Control as a Science, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961, Hance et al., Weed Control Handbook, 8th Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1989 und Mollet, H., Grubemann, A., Formulation technology, Wiley VCH Verlag GmbH, Weinheim (Federal Republic of Germany), 2001).

In flüssiger Form enthalten sie als weitere Komponente (e) ein Lösungsmittel. Beispiele für geeignete Lösemittel sind Wasser, aromatische Lösungsmittel (z.B. Solvesso Produkte, Xylol), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol, Pentanol, Benzylalkohol), Ketone (z.B. Cyclohexanon, gamma-Butryolacton), Pyrrolidone (NMP, NOP), Acetate (Glykoldiacetat), Glykole, Dimethylfettsäureamide, Fettsäuren und Fettsäureester. Grundsätzlich können auch Lösungsmittelgemische verwendet werden. Vorzugsweise verwendete Lösungsmittel sind Wasser, N-Methylpyrrolidon (NMP), Cyclohexanon und gamma-Butyrolacton.

Zudem können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zusätzlich als weitere Komponente f) eine basische Stickstoffverbindung enthalten, wie Ammoniak (Bildung von Kupferaminkomplexen), primäre und sekundäre Amine wie z.B. Ethylendiamin und Propylendiamin sowie basische Aminosäuren, wie z.B. Lysin, vorzugsweise Ammoniak.

Weiterhin können die oben genannten erfindungsgemäßen Zusammensetzungen auch optional weitere für die Formulierung geeigneten Hilfsmittel h) enthalten. Hierunter sind folgende Substanzklassen zu verstehen:

30

20

25

Oberflächenaktive Stoffe wie Netzmittel, Haftmittel oder Dispergiermittel, Antischäumungsmittel, Verdicker, Trägerstoffe, Frostschutzmittel sowie Bakterizide.

Die Bedeutung und entsprechende Verwendung der oben genannten Mittel richtet sich zum einen nach dem angestrebten Formulierungstyp sowie nach der Natur des Wirkstoffes.

Beispiele für Verdicker (d.h. Verbindungen, die der Formulierung ein pseudoplastisches Fließverhalten verleihen, d.h. hohe Viskosität im Ruhezustand und niedrige
Viskosität im bewegten Zustand) sind beispielsweise Polysaccharide bzw. organische
Schichtmineralien wie Xanthan Gum (Kelzan® der Fa. Kelco), Rhodopol® 23 (Rhone
Poulenc) oder Veegum® (Firma R.T. Vanderbilt) oder Attaclay® (Firma Engelhardt).

**\_**.

6

Beispiele für geeignete Antischaummittel kommen beispielsweise Silikonemulsionen (wie z.Bsp. Silikon® SRE, Firma Wacker oder Rhodorsil® der Firma Rhodia), langkettige Alkohole, Fettsäuren, fluororganische Verbindungen und deren Gemische in Betracht.

5

Bakterizide können zur Stabilisierung der wäßrigen Fungizid-Formulierung zugesetzt werden. Beispiele für geeignete geeignete Bakterizide sind beispielsweise Proxel® der Fa. ICI oder Acticide® RS der Fa. Thor Chemie und Kathon® MK der Firma Rohm & Haas.

10

Beispiele für geeignete Frostschutzmittel sind z.Bsp. Ethylenglycol, Propylenglycol oder Glycerin.

5

Beispiele für Trägerstoffe sind natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate), Beispiele für Emulgiermittel nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel neben den oben genannten Lösungs- und Dispergiermitteln Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

20

25

Beispiele für oberflächenaktive Stoffe sind Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure, Dibutylnaphthalinsulfonsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Fettalkoholsulfate, Fettsäuren und sulfatierte Fettalkoholglykolether zum Einsatz, ferner Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphtalinsulfonsäure mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykolether, Tributylphenylpolyglykolether, Tristerylphenylpolyglykolether, Alkyl-arylpolyetheralkohole, Alkohol- und Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpoly-glykoletheracetal, Sorbitester, Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose.



Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen kommen Mineralölfraktionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Isophoron, stark polare Lösungsmittel, z.B. Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder Wasser in Betracht.

Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z.B. Mineralerden, wie Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

Alle Ausführungsformen der oben genannten fungizid wirksamen agrochemischen Zusammensetzungen werden im folgenden "erfindungsgemäße Zusammensetzungen" genannt.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können als weitere Komponenten noch mindestens einen weiteren fungiziden Wirkstoff (g); sowie weitere, für die Formulierung geeignete Hilfsmittel (h) enthalten.

Für die Formulierung geeignete Hilfsmittel (h) sind oben definiert.

Hierbei bedeutet die Formulierung "mindestens ein weitere fungizider Wirkstoff g)" dass entweder ein oder mehrere weitere fungizide Wirkstoffe der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als weitere Komponenten zugefügt werden können.

Die folgende Liste von Fungiziden zeigt mögliche fungizide Wirkstoffe auf, soll aber nicht auf diese beschränkt sein

30

35

25

- Acylalanine wie Benalaxyl, Metalaxyl, Ofurace, Oxadixyl,
- Aminderivate wie Aldimorph, Dodine, Dodemorph, Fenpropimorph, Fenpropidin,
   Guazatine, Iminoctadine, Spiroxamin, Tridemorph
- Anilinopyrimidine wie Pyrimethanil, Mepanipyrim oder Cyrodinyl,
- Antibiotika wie Cycloheximid, Griseofulvin, Kasugamycin, Natamycin, Polyoxin,
   Oxytetracyclin oder Streptomycin
- Azole wie Bitertanol, Bromoconazol, Cyproconazol, Difenoconazole, Dinitroconazol, Epoxiconazol, Fenbuconazol, Fluquiconazol, Flusilazol, Hexaconazol, Imazalil, Metconazol, Myclobutanil, Penconazol, Propiconazol, Prochloraz,

5

10

15

20

25

35

Prothioconazol, Tebuconazol, Triadimefon, Triadimenol, Triflumizol, Triticonazol,

20030024

- Dicarboximide wie Iprodion, Myclozolin, Procymidon, Vinclozolin,
- Dithiocarbamate wie Ferbam, Nabam, Maneb, Mancozeb, Metam, Metiram, Propineb, Polycarbamat, Thiram, Ziram, Zineb,
- Heterocylische Verbindungen wie Anilazin, Benomyl, Boscalid, Carbendazim, Carboxin, Oxycarboxin, Cyazofamid, Dazomet, Dithianon, Famoxadon, Fenamidon, Fenarimol, Fuberidazol, Flutolanil, Furametpyr, Isoprothiolan, Mepronil, Nuarimol, Probenazol, Proquinazid, Pyrifenox, Pyroquilon, Quinoxyfen, Silthiofam, Thiabendazol, Thifluzamid, Thiophanat-methyl, Tiadinil, Tricyclazol, Triforine,
- Nitrophenylderivate, wie Binapacryl, Dinocap, Dinobuton, Nitrophthal-isopropyl
- Phenylpyrrole wie Fenpiclonil oder Fludioxonil,
- Schwefel
- Sonstige Fungizide wie Acibenzolar-S-methyl, Benthiavalicarb, Carpropamid, Chlorothalonil, Cyflufenamid, Cymoxanil, Dazomet, Diclomezin, Diclocymet, Diethofencarb, Edifenphos, Ethaboxam, Fenhexamid, Fentin-Acetat, Fenoxanil, Ferimzone, Fluazinam, Fosetyl, Fosetyl-Aluminium, Iprovalicarb, Hexachlorbenzol, Metrafenon, Pencycuron, Propamocarb, Phthalid, Toloclofos-methyl, Quintozene, Zoxamid, Benzalkonium Chlorid oder Hydroxychinoline Sulfate
- Strobilurine wie Azoxystrobin, Dimoxystrobin, Fluoxastrobin, Kresoxim-methyl, Metominostrobin, Orysastrobin, Picoxystrobin, Pyraclostrobin oder Trifloxystro-
- Sulfensäurederivate wie Captafol, Captan, Dichlofluanid, Folpet, Tolylfluanid
- Zimtsäureamide und Analoge wie Dimethomorph, Flumetover oder Flumorph.

Weiter Beispiele für Fungizide finden sich im Pesticide Manual, 12th Edition, London @2000.

- Vorzugsweise wird als Wirkstoff mindestens einer der oben genannten Gruppe mögli-30 cher fungizider Wirkstoffe eingesetzt. Besonders bevorzugt wird der Wirkstoff ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus folgenden Wirkstoffen:
  - Acylalanine wie Benalaxyl, Metalaxyl, Ofurace oder Oxadixyl,
  - Antibiotika wie Cycloheximid, Griseofulvin, Kasugamycin, Natamycin, Polyoxin, Oxytetracyciin oder Streptomycin,
    - Aminderivate wie Guazatine oder Iminoctadine

۳,

9

- Azole wie Bitertanol, Bromoconazol, Cyproconazol, Difenoconazole, Dinitroconazol, Epoxiconazol, Fenbuconazol, Fluquiconazol, Flusilazol, Hexaconazol, Imazalil, Metconazol, Myclobutanil, Penconazol, Propiconazol, Prochloraz, Prothioconazol, Tebuconazol, Triadimefon, Triadimenol, Triflumizol, Triticonazol,
  - Dithiocarbamate wie Ferbam, Nabam, Maneb, Mancozeb, Metam, Metiram, Propineb, Polycarbamat, Thiram, Ziram, Zineb,
- Heterocylische Verbindungen wie Anilazin, Boscalid, Carbendazim, Cyazofamid, Dazomet, Dithianon, Famoxadon, Fenamidon, Flutolanil, Furametpyr, Mepronil, Nuarimol, Pyrifenox, Silthiofam, Thiabendazol, Thifluzamid, Thiophanat-methyl, Tiadinil,
  - Schwefel

5

10

20

25

30

- Sonstige Fungizide wie Acibenzolar-S-methyl, Benthiavalicarb, Chlorothalonil, Cymoxanil, Dazomet, Diclomezin, Diclocymet, Diethofencarb, Edifenphos, Ethaboxam, Fenhexamid, Fentin-Acetat, Fenoxanil, Fluazinam, Fosetyl, Fosetyl-Aluminium, Iprovalicarb, Hexachlorbenzol, Pencycuron, Propamocarb, Quintozene, Zoxamid, Benzalkonium Chlorid oder Hydroxychinoline Sulfate
- Strobilurine wie Azoxystrobin, Dimoxystrobin, Fluoxastrobin, Kresoxim-methyl, Metominostrobin, Orysastrobin, Picoxystrobin, Pyraclostrobin oder Trifloxystrobin, und
- Sulfensäurederivate wie Captafol, Captan, Dichlofluanid, Folpet, Tolylfluanid Zimtsäureamide und Analoge wie Dimethomorph, Flumetover oder Flumorph.

Beispiele für synergistische Mischungen enthaltend Kupfer sowie mindestens einen weiteren fungiziden Wirkstoff sind z.B. in der WO 97/15189 und der WO 00/30450 offenbart.

Beispiele für bevorzugte Mischungen aus Kupfer und mindestens einen weiteren fungiziden Wirkstoff sind Mischungen enthaltend

Kupfersalz(e) und Cymoxanil,

Kupfersalz(e) und Dichlorflunaid,

Kupfersalz(e), Cymoxanil und Dichlorflunaid,

Kupfersalz(e) und Mancozeb,

Kupfersalz(e), Cymoxanil und Mancozeb, 35

Kupfersalz(e), Cymoxanil und Metiram,

Kupfersalz(e) und Dimethomorph,

Kupfersalz(e) und Hydroxyquinoline Sulfate,

Kupfersalz(e) und Kasugamycin,

Kupfersalz(e), Macozeb und Schwefel,

Kupfersalz(e) und Maneb,

Kupfersalz(e) und Propineb,

Kupfersalz(e), Triadimefon und Propineb,

5 Kupfersalz(e) und Zineb,

Kupfersalz(e) und Folpet,

Kupfersalz(e) und Carbendazim,

Kupfersalz(e) und Metalaxyl,

Kupfersalz(e) und Metiram,

10 Kupfersalz(e) und Benalaxyl,

Kupfersalz(e) und Chlorothalonil,

Kupfersalz(e) und Oxadixyl,

Kupfersalz(e) und Zineb,

20

25

30

35

40

Kupfersalz(e) und Schwefel,

Kupfersalz(e) und Benzalkonium Chlorid und

Kupfersalz(e) und Streptomycin und Oxytetracyclin

In erfindungsgemäße Formulierungen, welche mindestens einen weiteren fungiziden Wirkstoff enthalten, beträgt das molare Verhältnis des weiteren fungiziden Wirkstoff zum Kupfer 1:1 bis 1:1000, vorzugsweise 1:1 bis 1:100, insbesondere 1:3 bis 1:10 (Wirkstoff/Kupfer).

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung dadurch gekennzeichnet, dass man das Polylysin, das Polylysinderivat oder eine Mischung aus Polylysin und einem Polylysinderivat mit mindestens einem Kupfersalz versetzt. Dies kann in fester Phase, z.B. durch Vermischen der Komponenten oder in flüssiger Phase, z.B. durch Vermischen der Komponenten in einem Lösungsmittel nach dem Fachmann bekannten Prozeduren erfolgen. Geeignete Lösungsmittel sind die unter (e) erwähnten.

Bei der Herstellung in flüssiger Phase kann das Lösungsmittel nach erfolgter Herstellung entfernt werden oder als weitere Komponente (e) in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung verbleiben. Alternativ kann man eine feste erfindungsgemäße Zusammensetzung mit einem Lösungsmittel (e) auf bekannte Weise versetzen.

Die Herstellung einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthaltend als weitere Komponente eine basische Stickstoffverbindung f) sowie ggf. ein Lösungsmittel (e) basiert-vorzugsweise darauf, dass das Kupfersalz mit einer basischen Stickstoffverbindung f) umgesetzt bzw. gemischt wird. Das so erhaltene Umsetzungsprodukt wird mit Polylysin und/oder einem Polylysinderivat umgesetzt bzw. gemischt. Eine weitere be-

25

30

11

vorzugte Variante besteht darin, das Kupfersalz zunächst mit Polylysin und/oder einem Polylysinderivat umzusetzen bzw. zu mischen und dann die basische Stickstoffverbindung zuzugeben.

5 Des weiteren können bei der Herstellung auch Hilfsmittel (h) zugesetzt werden.

Falls erforderlich, kann das erhaltene Endprodukt vor weiterer Verarbeitung getrocknet werden.

Die Umsetzung kann in einem Lösungsmittel nach dem Fachmann bekannten Prozeduren erfolgen. Geeignete Lösungsmittel sind die Lösungsmittel (e).

Erfindungsgemäße Zusammensetzung(en), welche zusätzlich mindestens einen weiteren funglziden Wirkstoff (g) enthalten, werden im folgenden "erfindungsgemäße Formulierung(en)" genannt.

Erfindungsgemäße Formulierungen können dadurch hergestellt werden, dass Kupfer, Polylysin und/oder mindestens ein Polylysinderivat zusammen mit mindestens einem weiteren fungiziden Wirkstoff sowie mit für die Formulierung geeigneten Hilfsmitteln versetzt wird und auf bekannte Art und Weise formuliert wird.

Alternativ kann die erfindungsgemäße Formulierung dadurch hergestellt werden, dass die erfindungsgemäße Zusammensetzung zusammen mit mindestens einem weiteren fungiziden Wirkstoff sowie mit für die Formulierung geeigneten Hilfsmitteln versetzt und auf bekannte Art und Weise formuliert wird.

Die Formulierung mit dem weiteren fungiziden Wirkstoff sowie mit den für die Formulierung geeigneten Hilfsmitteln kann in fester oder flüssiger Phase erfolgen.

Des weiteren kann die erfindungsgemäße Formulierung durch Versetzen der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mit einer agrochemischen Formulierung eines weiteren fungiziden Wirkstoffes erhalten werden.

Eine agrochemische Formulierung bezeichnet alle Formulierungen fungizider Wirkstoffe, welche kein Kupfer enthalten, vorzugsweise Formulierungen der als bevorzugt erwähnten fungiziden Wirkstoffe.

Erfindungsgemäße Formulierungen können auch durch Zugabe von Polylysin und/oder mindestens ein Polylysinderivat zu einer Formulierung erhalten werden, welche neben

12

Kupfer als fungiziden Wirkstoff gegebenenfalls noch mindestens einen weiteren fungiziden Wirkstoff enthalten kann.

Beispiele für kommerziell erhältliche Formulierungen, welche Kupfer als fungiziden Wirkstoff enthalten, sind

Copper-Count-N\*, Cupromin \*(Kupferammoniumcarbonat)

Carbocob\*, Carbocop\*, Carboflow\* (Kupfercarbonat)

Aciocide\*, Cudrox\*, Cuidrox\*, Blue Shield\*, Kocide\*, Spin Out\*, Hidrocop, Hidroflow\*,

Hydrocop\*, Champ\* DP, Champ\*, Formula2\*, Champinion\*, Comac Parasol\*, Cuproxide\*, Parkens\*, Funguran-OH\*, Hermoo Koperhydroxide\*, Koicide\*, KOP\* Hydroxide, Qeusturan\*, Nu-Cop\*,

Bordelesa\*, FT-2\*, Poltiglia Caffaro\*, Bordocop\*, Bordoflow\*, Comac\* (Bordeaux Brühe)

5 Flo-Bordo\* (Bordeaux Brühe und Kupferhydroxid)

Chapco Cu-Nap\*, Troysan\*, Wittox C\*, Wiltz-65\* (Kupfernathenat)

Chem Copp\*, Chemet AGcopp 75\*, Cuprocop\*, Cuprox\*, Nordox Super 75, Oleo Nordox\*, Nordox\* S-45, Nordox\* 50, Nordox\* AgroTech, Parkenox-50, Parkens, Caocobre\*, Copper Sandoz\*, Cupra\*, Nordox\*, Ploxiram (Kupferoxid)

- Coptox\*, Aviocaffaro\*, Cuporcaffaro\*, Neoram\*, Pasta Caffaro\*, Polvere Caffaro\*, Rame Caffaro\*, Criscobre\*, COC\*, KOP\* OXY-85, CO-TOX\*, Oxicop\*, Oxycop\*, Oxiflow, Cuprarikh-35\*, Cuprarikh-50\*, Parkens\*, Cuprozin\*, Nicuran\*, Combat\*, BluDiamdond\*, TopGun\*, Recop\*, Kupoxil\*, Acicio\*, Agro-Bakir\*, Agroram\*, Blitox\*, BlueCap\*, Bluevit\*, Cobox\*, Cobre Lainco\*, Coprantol\*, Cupramar\*, Cupravit\*, Copter\*, Coupradin\*, Criscobre\*, Crystal\*, Cuprenox\*, Cuprex\*, Cuprossina\*, Cuproflow\*, Cuproxima\*, Devicop-
- cobre\*, Crystal\*, Cuprenox\*, Cuprex\*, Cuprossina\*, Caprossina\*, Capros
- Mitrol PQ\*, Oxichem\*, PQ-8\* (Kupfer-8-chinolat)
  Bouille Bordelaise RSR\*, Hektas Goztasi\*, Sulfacop\*, Sulfacob\*, Parkens\*, Triangle Brand\*, KT-19827\*, Phyton-27\*, (Kupfersulfat)
  Ramenox P.B. (Kupfersulfat und Bordeaux Brühe)
  Cuprofix\*, Disperss\*, Cuprofix\* MZ Dispers\* Basic Copper 53\*, Cop-O-Zinc 25-25\*,
- Basicop\*, Basiflow\*, Tricop\*, Copper Powder\*, Flurame\*, KOP 300\*, (Kupfersulfat (basisch))
  Sultricob\*, Sultricop\*, Sultriflow\*, Tribaflow\*, Cuproxat\*, Flurane\*, Idorame\*, King\*
  (Kupfersulfat (tri-basisch))
- 40 \*Handelsname/®/TM

Beispiele für kommerziell erhältliche Formulierungen, welche neben Kupfer noch mindestens einen als fungiziden Wirkstoff enthalten, sind

Idroxanil\*, Copral\*, Kuoxoate\*, Glober\*, Expert Team\* (Kupfersalz(e) und Cymoxanil) 5 Bakreni Euparen\* (Kupfersalz(e) und Dichlorflunaid) Euparen\* Ramato Mirco CM (Kupfersalz(e), Cymoxanil und Dichlorflunaid) Tripuprozeb Forte S\*, Cuprofix\*, Junction\*, ManKocide\*, Mantox-Forte\*, Cuprofix\* 30 (Kupfersalz(e) und Mancozeb),

Zymoman\*, Mantox\*, Oxicob-mix\* Kupfersalz(e) (Cymoxanil und Mancozeb), 10 Aviso Cup (Kupfersalz(e), Cymoxanil und Metiram),

Forum\* RC (Kupfersalz(e) und Dimethomorph),

Kupfersalz(e) und Hydroxyquinoline Sulfate (Sellapro\*),

Kasumin\*-Bordeaux, New Kasuran\* (Kupfersalz(e) und Kasugamycin),

Mantox-Forte\*, Kuprosolor\* (Kupfersalz(e), Macozeb und Schwefel)

Cuprofix M, Herkul\*, Cuprofix M (Kupfersalz(e) und Maneb),

Cupro-Antracol\*\*, Antracol\* Kupfer, Antracol\* Ramato Micro, Cupro-Antracol\*, Cuprotaifen\* (Kupfersalz(e) und Propineb),

Antracol\* Triple (Kupfersalz(e), Triadimefon und Propineb),

Cupro-Phynebe\* (Kupfersalz(e) und Zineb), Cupror F, Comac 23-35, Macc F23-35, SuperMacclesfield F23-35, Folcoflow, Fol-20 cop\*, Nobac\*, Tepeta\*, Tepeta Combi\* (Kupfersalz(e) und Folpet) Saynko\* (Kupfersalz(e) und Carbendazim)

CuMeta\*, Ridomil Gold\* Copper, Aromil Plus\*, Cure-Plus\*, Vacomil plus\*, Viroxyl\* (Kup-

fersalz(e) und Metalaxyl) 25

Kauritril\* (Kupfersalz(e) und Metiram)

Galben\* C, Galben\*, Tairel\* C, Vilben-C\* (Kupfersalz(e) und Benalaxyl)

Clorocaf Ramato\*, Gunner\*, Citrano\*, Optimist\* (Kupfersalz(e) und Chlorothalonil) Sandofan\* C (Kupfersalz(e) und Oxadixyl)

Cuprosan\*, Vizincop\*, Zina\* (Kupfersalz(e) und Zineb)

COCS\* 15 Sulfur 25 Dust, Copper/Sulfur Flowable\*, TopCop\* With Sulfur (Kupfersalz(e) und Schwefel)

Mossoff\* (Kupfersalz(e) und Benzalkonium Chlorid)

Cuprimicin\*-500 (Kupfersalz(e) und Streptomycin und Oxytetracyclin)

\*Handelsname/®/TM

35

40

Bei sämtlichen oben genanten Verfahren können die resultierenden erfindungemäßen Formulierungen (bzw. die erfindungsgemäße Zusammensetzung und/oder agrochemischen Formulierung eines weiteren fungiziden Wirkstoffes) flüssig oder fest sein (z.B.

**\_**-.

14

EC, EW, SC, SL, DC, oder benetzbare Pulver oder wasserdispergierbare Granulate, die entweder in Wasser löslich (soluble) oder dispergierbar (wettable) sein können).

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen und Formulierungen eignen sich zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine erfindungsgemäße Zusammensetzung auf den jeweiligen Schadorganismus oder die vor dem jeweiligen Schadorganismus zu schützenden Materialen, Pflanzen, Boden und Saatgüter appliziert.

10

5

Hierbei kann die man entweder eine erfindungsgemäße Zusammensetzung oder eine erfindungsgemäße Formulierung direkt verwenden oder eine erfindungsgemäße Zusammensetzung vor der Applikation auf den jeweiligen Schadorganismus oder die vor dem jeweiligen Schadorganismus zu schützenden Materialen, Pflanzen, Boden und Saatgüter mit einer handelsüblichen fungizden Formulierung vermischen. Alternativ kann man eine kupferhaltige Formulierung, welche neben Kupfer als fungiziden Wirkstoff gegebenenfalls noch mindestens einen weiteren fungiziden Wirkstoff enthalten kann, vor Applikation auf den Schadorganismus mit Polylysin und/oder einem Polylysinderivat versetzten. Beispiele für kupferhaltige Formulierungen, welche neben Kupfer als fungiziden Wirkstoff gegebenenfalls einen weiteren fungiziden Wirkstoff enthalten kann, sind oben aufgeführten handelsüblichen kupferhaltigen Formulierungen.

20

Die Applikation der fungiziden Zusammensetzungen kann curativ, eradikativ oder protektiv erfolgen.

25



Besondere Bedeutung haben die erfindungsgemäßen Formulierungen (oder Zusammensetzungen) für die Bekämpfung einer Vielzahl von phytopathogenen Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais, Gras, Bananen, Baumwolle, Soja, Kaffee, Zuckerrohr, Wein, Obst- und Zierpflanzen und Gemünsepflanzen wie Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbisgewächsen, sowie an den Samen dieser Pflanzen.

Unter phytopathogene Pilzen bekämpfbar durch die erfindungsgemäßen Formulierungen sind beispielsweise folgende Spezies zu verstehen:

35

Speziell-eignen sie sich zur Bekämpfung folgender Pflanzenkrankheiten:

- Alternaria-Arten an Gemüse und Obst,
- Bipolaris- und Drechslera-Arten an Getreide, Reis und Rasen,
- Botrytis cinerea (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben,

- Fusarium- und Verticillium-Arten an verschiedenen Pflanzen,
- Hemillera vastatrix an Kaffee
- Mycosphaerella-Arten an Getreide, Bananen und Erdnüssen,
- Phytophthora infestans an Kartoffeln und Tomaten,
- Plasmopara viticola an Reben,
  - Pseudoperonospora-Arten an Hopfen und Gurken,
  - Septoria tritici und Stagonospora nodorum an Weizen,
  - Ustilago-Arten an Getreide und Zuckerrohr, sowie
  - Venturia-Arten (Schorf) an Äpfeln und Birnen.

10

Die Erfindung wird durch die nun folgenden Beispiele erläutert, ist aber nicht auf diese beschränkt.



Beispiele

Beispiel 1 - Herstellung von Polylysin

L-Lysin Monohydrat (821 g) und Natriumhypophosphit (0,1 g) wurden in einer 2,4 Liter Druckapparatur unter Stickstoffatmosphäre etwa 50 h auf 140°-155°C erhitzt, wobei der Innendruck auf 5 bar anstieg. Zur Überprüfung des Reaktionsverlaufs wurden nach ca. 16h und weiteren 8h im drucklosen und auf Raumtemperatur abgekühlten Zustand 2 Proben genommen. Das Reaktionsgemisch wurde entspannt, 641 g Wasser zugegeben und filtriert. Man erhielt ein viskoses, oranges Produkt mit einem Feststoffgehalt von 49,6 Gew.-%.

25

20



Beispiel 2 - Herstellung von Polylysin (vernetzt):

3000 g hergestelltes Polylysin (25%-ige wässrige Lösung) wurden mit 540 g 25%-igen Vernetzer (Bisglycidylether von Polyethylenglykol mit 14 Ethylenglykoleinheiten) in einem 4 Liter Rührbehälter binnen 2 h auf 72°C erwärmt und anschließend bei 25°C mit Salzsäure auf pH 7 eingestellt. Man erhielt eine rotes, viskoses Polymer. Der Ansatz wurde viermal wiederholt. Die vereinigten Ansätze wurden anschließend mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von 19,8 Gew.-% verdünnt.

35

Beispiel 3 - Herstellung der Formulierung "Polylysin"

In einem gerührten 500 ml Glaskolben werden 98,25 g einer wässrigen 20 Gew.-%igen Kupfersulfatlösung (Kupfersalz: Kupfersulfatpentahydrat) eingewogen und mit 126,5 g

Wasser versetzt. Danach werden 25,2 g einer wässrigen, 49,6 Gew.% Polylysin enthaltenden Lösung binnen 15 Minuten eingerührt und 1 h weitergerührt. Man erhält eine dunkelblaue Dispersion mit einem Kupfer(ionen)-Anteil von 2 Gew.%. Das Polymer zu Kupfer-Gewichtsverhältnis beträgt 2,5.

5

10

Beispiel 4 - Herstellung der Formulierung "Polylysin mit Ammoniak"

In einem gerührten 500 ml Glaskolben werden 98,25 g einer wässrigen 20 Gew.-%igen Kupfersulfatlösung (Kupfersalz: Kupfersulfatpentahydrat) eingewogen und mit 94,3 g Wasser versetzt. Danach werden 25,2 g einer wässrigen, 49,6 Gew.% Polylysin enthaltenden Lösung binnen 15 Minuten eingerührt. Zu dieser Lösung werden unter Rühren 32,2 g 25 %iger Ammoniak zugegeben und 1 h weitergerührt. Man erhält eine schwarzblaue Lösung mit einem Kupfer(ionen)-Anteil von 2 Gew.%. Das Polymer zu Kupfer-Gewichtsverhältnis beträgt 2,5.

5

Beispiel 5 - Herstellung der Formulierung "Polylysin vernetzt"

In einem gerührten 500 ml Glaskolben werden 98,25 g einer wässrigen 20 Gew.-%igen Kupfersulfatlösung (Kupfersalz: Kupfersulfatpentahydrat) eingewogen und mit 88,2 g Wasser versetzt. Danach werden 63,1 g einer wässrigen, 19,8 Gew.% Polylysin (vernetzt) enthaltenden Lösung binnen 15 Minuten eingerührt und 1 h weitergerührt. Man erhält eine schwarzgrüne Lösung mit einem Kupfer(ionen)-Anteil von 2 Gew.%. Das Polymer zu Kupfer-Gewichtsverhältnis beträgt 2,5.

25 Anwendungsbeispiel - Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Formulierungen gegen Rebenperonospora verursacht durch *Plasmopara viticola* 

Blätter von Topfreben der Sorte "Müller-Thurgau" wurden mit wässriger Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. Die Suspension oder Emulsion wurde aus einer Stammlösung angesetzt mit 1% Produkt in Wasser. Um die Dauerwirkung der Substanzen beurteilen zu können, wurden die Pflanzen nach dem Antrocknen des Spritzbelages für 7 Tage im Gewächshaus aufgestellt. Erst dann wurden die Blätter mit einer wässrigen Zoosporenaufschwemmung von *Plasmopara viticola* inokuliert. Danach wurden die Reben zunächst für 48 Stunden in einer wasserdampfgesättigten Kammer bei 24° C und anschließend für 5 Tage im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20°C und 30°C aufgestellt. Nach dieser Zeit wurden die Pflanzen zur Beschleunigung des Sporangienträgerausbruchs abermals für 16 Stunden in eine feuchte Kammer gestellt. Dann wurde das Ausmaß der Befallsentwicklung auf den Blattunterseiten visuell ermittelt.

. 17

Tabelle 1

Produkt	Wirkungsgrad	
Polytysin (2% Kupfer)	88%	
Polylysin/NH <sub>3</sub> (2% Kupfer)	95%	
Polylysin vernetzt (2% Kupfer)	88%	
Funguran® (45% Kupfer)	82%	
	0	
Kontrolle		

Die in Tabelle 1 aufgeführten Ergebnisse zeigen, dass die erfindungsgemäßen Formulierungen, welche nur 2% Kupfer enthielten, eine bessere Wirkung zeigten, als die in 45%ige kommerziell erhältliche eingesetzte Kontrolllösung Funguran®.





#### Patentansprüche

- 1. Fungizide agrochemische Zusammensetzung enthaltend
- 5
- a) Polylysin; oder
- b) mindestens ein Polylysinderivat; oder
- c) eine Kombination aus a) und b); und

10

- d) mindestens ein Kupfersalz.
- Fungizide agrochemische Zusammensetzung nach Anspruch 2 dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis vom Kupfer zum Polylysin und/oder Polylysinderivat 1:20 bis 20:1 beträgt.
- 3. Fungizide agrochemische Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2 dadurch gekennzeichnet, dass sie als weitere Komponenten
- 20 e) ein Lösungsmittel; oder
  - f) eine basische Stickstoffverbindung; oder
  - g) mindestens einen weiteren fungiziden Wirkstoff; oder

25

h) für die Formulierung geeigneten Hilfsmittel; oder

30

40

i) eine Kombination aus mindestes zwei der unter e) bis f) genannten Komponenten

umfasst.

- Verfahren zur Herstellung einer agrochemischen Zusammensetzung nach den
   Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass man das mit Polylysin, das
   Polylysinderivat oder eine Mischung aus Polylysin mit mindestens einem Kupfersalz versetzt.
  - 5. Verfahren zur Herstellung einer agrochemischen Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man entweder

20030024 ERu 17.10.2003

- Kupfersalz(e), Polylysin und/oder mindestens ein Polylysinderivat zusammen mit mindestens einem weiteren fungiziden Wirkstoff sowie mit für die Formulierung geeigneten Hilfsmitteln versetzt und auf bekannte Art und Weise formuliert; oder
- eine agrochemische Zusammensetzung gemäß den Ansprüchen 1 bis 2 zusammen mit mindestens einem weiteren fungiziden oder insektiziden Wirkstoff sowie mit für die Formulierung geeigneten Hilfsmitteln versetzt und auf bekannte Art und Weise formuliert; oder
- eine agrochemische Zusammensetzung gemäß den Ansprüchen 2 bis 5 zusammen mit einer agrochemischen Formulierung eines weiteren fungiziden und/oder insektiziden Wirkstoff versetzt; oder
- eine kupferhaltige agrochemische Zusammensetzung, welche neben Kupfersalz(en) mindestens einen weiteren fungiziden und/oder insektiziden Wirkstoff enthält, mit Polylysin und/oder einem Polylysinderivat versetzt.
- 20 6. Verwendung von Polylysin, Polylysinderivaten oder einer Kombination aus Polylysin und Polylysinderivaten in kupferhaltigen fungiziden Formulierungen.
- Verfahren zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine agrochemische Zusammensetzung gemäß den Ansprüchen 1-3 auf den jeweiligen Schädling oder die vor dem jeweiligen Schadorganismus zu schützenden Materialien, Pflanzen, Boden und Saatgüter appliziert.



5

#### Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung beschreibt fungizide agrochemische Zusammensetzung enthaltend

5

- a) Polylysin; oder
- b) mindestens ein Polylysinderivat; oder
- 10 c) eine Kombination aus a) und b); und
  - d) mindestens ein Kupfersalz sowie

die Verwendung von Polylysin, Polylysinderivaten oder einer Kombination aus Polylysin und Polylysinderivaten in kupferhaltigen fungiziden Formulierungen.



# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

#### **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKÉWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

#### IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

☐ OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.